

поверхневого стоку з території підприємства в якості технічної води дає можливість зменшити відбір води з річки в окремі роки (залежно від водності) до 30%.

При імовірності використання суміші води р. Устя та поверхневого стоку (за умов попереднього їх очищення) будуть забезпечуватися більш високі та якісні показники роботи оборотної системи водопостачання. Можливість зменшення забору води з р. Устя, запобігання скидів поверхневого стоку забезпечить більш раціональне використання водних ресурсів, покращить екологічний стан екосистеми басейну річки та знизить рівень антропогенного навантаження при умовах зростання виробничих потужностей підприємства.

1.Семчук Г.М. Современные проблемы поверхностного стока в Украине / Г.М. Семчук, В.П. Рудий, С.В. Разметаев, В.Ф. Костенко, В.А. Юрченко, В.Г. Петрищев, И.В. Белявска., И.В. Коринько, Е.С. Большакова // Сб. науч. тр. XII междунар. науч.-техн. конф. «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов»: В 3-х т. / Под ред. С.В. Разметаева, В.Ф. Костенко. – Харьков, 2004. – Т. – С.591-593.

2.Мостепан Е.В. Исследование влияния ливневых вод с водосборных территорий города на состояние водных объектов / Е.В. Мостепан // Сб. докл. междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых «Эффективные материалы, технологии, машины и оборудование для строительства и эксплуатации современных транспортных сооружений». – Белгород, 2009. – С.261-263.

3.Орлов В.О. Рациональне використання водних ресурсів на цементних заводах. / В.О. Орлов, Л.А. Волкова, Л.Л. Литвиненко, Р.М. Науменко // Materiály VII mezinárodní vědecko-praktická konference «Moderní vymoženosti vědy – 2011» (27.01.2011 – 05.02.2011). – Díl 14. Ekologie. Chemie a chemická technologie. Zemědělství. Zvěrolékařství: Praha. Publishing House «Education and» s.r.o. – S.28-32.

4.Доповідь про стан навколишнього природного середовища в Рівненській області у 2007 р. / За ред. П.Д. Колодича, О.М. Горковлюка. – Рівне, 2008. – 203 с.

5.Шабалин А.Ф. Обратное водоснабжение промышленных предприятий. – М.: Стройиздат, 1972. – 276 с.

6.СНиП 2.04.02-84. Водоснабжение, наружные сети и сооружения. – М.: Стройиздат, 1985. – 136 с.

7.Тугай А.М. Водопостачання / А.М Тугай, В.О. Орлов. – К.: Знання, 2009. – 735 с.

Отримано 06.06.2012

УДК 504.064.3 : 574

Ю.Ю.ВЫСТАВНАЯ, Е.В.СЕРГЕЕВА

Харьковская национальная академия городского хозяйства

МОНИТОРИНГ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ОПАСНЫХ АЛКИЛФЕНОЛОВ В ГОРОДСКИХ РЕКАХ (на примере рек Лопань и Уды г. Харькова)

Рассматривается проблема наличия алкилфенолов в природных водах. Дается анализ содержания этих веществ в реках Лопань и Уды г. Харькова. Содержание веществ в реках определялось с помощью пассивного метода отбора проб воды.

Розглядається проблема наявності алкілфенолів в природних водах. Дається аналіз вмісту цих речовин в річках Лопань і Уди м.Харкова. Вміст речовин визначався за допомогою пасивного метода відбору проб води.

The study focused on the monitoring of endocrine disruptive phenolic compounds – alkylphenols in the surface waters in rivers. The analysis of the content of these substances in such rivers of Kharkov as Lopan and Udy is given. The content of substances was determined using the passive method of water sampling in rivers.

Ключевые слова: алкілфенолы, нонилфенол, эндокринный разрушитель, пассивный отбор проб воды.

Алкілфенолы – органические химические вещества, получаемые путем алкилирования фенола [1]. Они широко используются в промышленности (около 55% от общего объема использования), сельском хозяйстве и быту в качестве сырья, добавок в эпоксидные смолы, в виде неионных ПАВ моющих и дезинфицирующих средств (30% от общего объема использования), а также как пестициды. Потребление алкілфенолов в домашнем хозяйстве составляет 15% от общего использования этих химических соединений. Среди алкілфенолов, наибольшим промышленным спросом пользуются нонилфенолы, доля которых составляет около 80% от общего производства алкілфенолов [3, 6].

Главными источниками поступления алкілфенолов в окружающую среду являются сточные воды промышленности и коммунального хозяйства [2]. Большинство алкілфенолов обладает выраженными консервативными свойствами (длительный период полураспада, низкая растворимость в воде), благодаря чему эти химические вещества могут накапливаться в осадках сточных вод, живых материях и окружающей среде [4]. Основная экологическая опасность поступления алкілфенолов в окружающую среду и организм человека связана с их способностью замещать природные гормоны, тем самым необратимо разрушая эндокринную и гормональную систему человека и других организмов. Наиболее активным заменителем природных гормонов (17-β эстрадиола) является 4-пара-нонилфенол, остаточный продукт распада нонилфенолов в окружающей среде [9].

Учитывая эндокринные особенности алкілфенолов, большинство стран Европейского Союза (ЕС), Северной Америки и Япония относят их к опасным загрязняющим веществам, которые обладают канцерогенными, токсическими и мутагенными свойствами [5, 7]. Особое внимание уделяется 4-пара-нонилфенолу и терт-октилфенолу (*t-OP*), по которым регулярно проводится мониторинг, экологическая оценка, а также контролируется содержание этих веществ в продукции и проверяется их использование в производстве и домашнем хозяйстве. В настоящее время использование нонилфенолов для производства продукции широ-

кого потребления запрещено на территории ЕС [11]. В Украине, несмотря на ряд законодательных актов, направленных на сближение с экологическими стандартами ЕС, мониторинг алкилфенолов и их продуктов распада не проводится. Причиной является в первую очередь устаревшая система стандартов качества окружающей среды, которая сводится в основном к сравнению концентраций веществ в воде с предельно-допустимыми нормами, установленными еще в период Советского Союза (СанПиН 4630-88).

Целью нашего исследования стало проведение научного мониторинга алкилфенолов в поверхностных водах, которые принимают городские стоки и сравнение полученных данных с установленными нормативами ЕС.

В качестве объекта выбраны реки Уды и Лопань бассейна р. Северский Донец, которые протекают по территории Украины и России и принимают около 1 млн. м³ стоков от Харькова.

Мониторинг алкилфенолов проводился в створах на границе с Российской Федерацией (U01, L01), выше г. Харьков (U04, L03), на территории города выше сброса сточных вод с очистных сооружений (U06, L08) и ниже сброса сточных вод с коммунальных очистных сооружений (U07, L09) (рис.1). Выбранная сеть наблюдений дала возможность рассмотреть различные зоны водотоков (трансграничная, сельскохозяйственная, урбанизированная, сброс коммунальных очистных сооружений).

Отбор проб осуществлялся пассивными методами, а в качестве прибора был выбран РОСИС (Exposmeter®, Швеция) (рис.2), обладающий способностью накапливать анализируемые органические соединения в сорбенте за период нахождения в водном объекте, с последующей их экстракцией и анализом в лаборатории [8].

Приборы были установлены на 21 день в сезон низкой водности (август – сентябрь 2008-2010) и высокой водности (май – июнь 2008-2010 гг. и декабрь-январь 2008-2010 гг.).

Во время нахождения прибора в воде проводилось определение температуры, электропроводности и pH воды. Приборы РОСИС были извлечены из водного объекта, промыты дистиллированной водой, транспортированы в лабораторию при температуре +4 °C. В лаборатории проводилась экстракция алкилфенолов из сорбента с помощью метанола и дихлорометана с последующим анализом на жидкостном хроматографе, совмещенном с масс-спектрометром и ионизирующим спре-ем (LC-MS/MS ESI+/-). Порог определения составил 1 нг вещества на 1 г сорбента, что соответствует природной концентрации в пределах 0,3-1 нг/л. Концентрация вещества определялась в зависимости от периода нахождения прибора в воде, способности вещества накапливаться в сорбенте, площади мембраны [10].

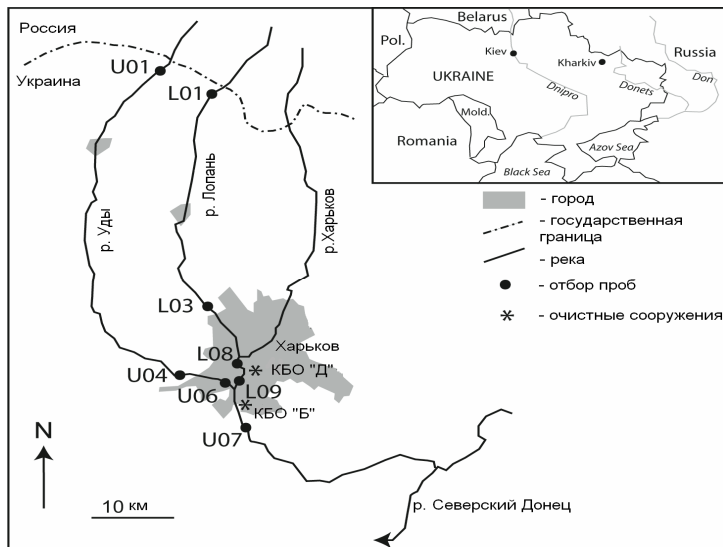


Рис.1 – Схема размещения створов отбора проб:
КБО «Д» – Диканевский комплекс биологической очистки;
КБО «Б» – Безлюдовский комплекс биологической очистки.

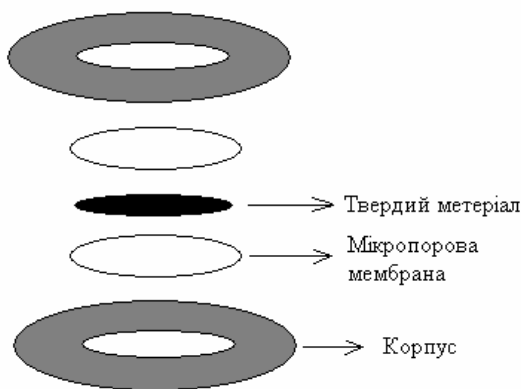


Рис.2 – Конфигурация прибора пассивного отбора проб воды POCIS

Среди анализируемых веществ были *4-NP*, *t-OP* и этоксилаты нонилфенолов *NP1EO* и *NP1EC*, которые образуются в процессе анаэробного и аэробного разложения нонилфенолов.

Полученные концентрации сравнивались с нормативами ЕС, что

устанавливают допустимое содержание 4-NP в воде на уровне 0,3 мкг/л [11].

Мониторинг рек Уды и Лопань показал, что в обоих изучаемых объектах октилфенолы были равномерно распределены по водотоку и их концентрация не превышала 30 нг/л. В то же время содержание нонилфенолов существенно варьировалось по створам, с максимумом, обнаруженным ниже сброса сточных водных с городских очистных сооружений (рис.3). Городские очистные сооружения принимают 85% коммунально-бытовых и 15% промышленных стоков с территории Харькова (около 1,5 млн. жителей).

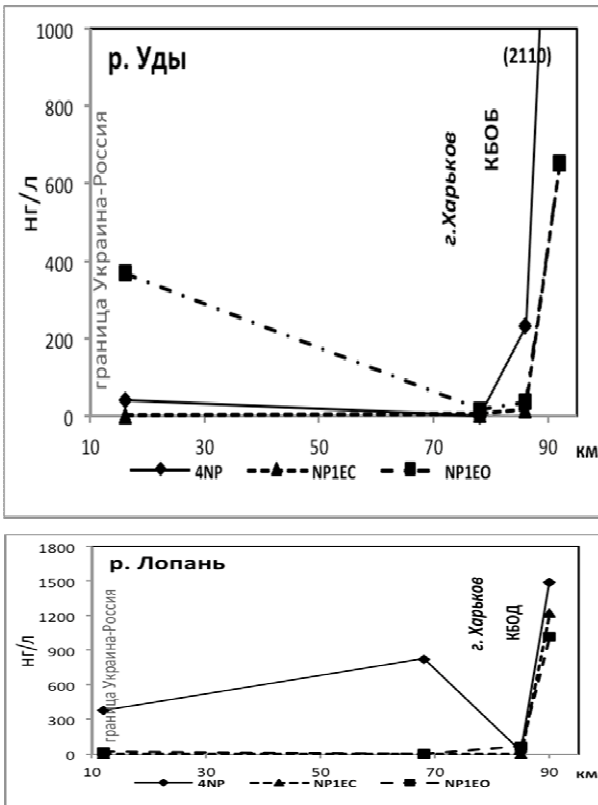


Рис.3 – Средняя концентрация нонилфенолов (нг/л) в реках Уды и Лопань вдоль всего водотока (км):

КБО «Б» – Безлюдовские очистные сооружения;

КБО «Д» – Диканевские очистные сооружения.

Следует отметить, что нонилфенолы были обнаружены выше порога определения в 100% пробах. Существенное значение этих особо опасных органических соединений было зафиксировано ниже сброса сточных вод, в черте города Харькова, а также на трансграничном участке реки с Российской Федерацией. На границе Украина - Россия реки Лопань концентрация *4-NP* составляла около 0,4 мкг/л, что уже превышает Европейские экологические стандарты, дальше концентрация этого вещества возрастала, возможно, за счет поступления промышленных и коммунальных стоков с территории Дергачевского района, расположенного выше по течению от г. Харьков. В городе концентрация *4-NP* снижалась, но при этом повышалось содержание его этоксилатов *NP1EC* и *NP1EO*, что указывало на влияние уже других процессов на разложение и поведение нонилфенолов в воде. Резкое снижение *4-NP* возможно за счет образования комплексов с органическими веществами и осаждения в донных отложениях, при одновременном снижении источником поступления этих консервативных веществ в водоток. Ниже сброса городских сточных вод с КБОД концентрация нонилфенолов возрастает, достигая отметки 1,5 мкг/л, что уже в пять раз превышает Европейские нормативы экологической безопасности. При этом существенно растет и количество этоксилатов, которые могут образовываться при участии анаэробных и аэробных процессов очистки на городских сооружениях. Похожая тенденция наблюдалась и в реке Уды, только здесь концентрация *4-NP* ниже города и сброса коммунальных стоков с двух очистных сооружений достигла 2,1 мкг/л и превысила Европейские нормативы в семь раз. Таким образом, присутствие нонилфенолов в исследуемых реках в первую очередь связано с коммунальными стоками.

Городские очистные сооружения были спроектированы более 50 лет назад, но, несмотря на частичную реконструкцию и модернизацию, они все еще не способны справляться с рядом новых загрязнителей, таких как алкилфенолы, на что указывают очень высокие концентрации этих веществ в водотоках – приемниках сточных вод. В свою очередь алкилфенолы поступают на очистные сооружения, как с промышленными, так и с коммунальными стоками и их содержание в приемных водах ни каким образом не контролируется, в основном ввиду устаревшего экологического законодательства, стандартов и отсутствия базы для мониторинга и анализа.

Таким образом, результаты нашего исследования показали, что в городских реках Харькова содержится существенное количество нонилфенолов, обладающих активным действием, связанным с разрушением эндокринной системы человека и живых организмов. Содержание но-

нилфенолов превышает в семь раз экологические стандарты, установленные Европейским Союзом для контроля качества поверхностных водных объектов. Такие вещества в поверхностных водных объектах, которые активно используются для хозяйственно-бытовых целей и рыбной ловли, создают существенную угрозу для человека и окружающей среды, что может проявляться в развитие эндокринных разрушений и канцерогенных заболеваний. Решить проблему снижения поступления этих органических загрязнителей в окружающую среду возможно в первую очередь за счет усовершенствования экологического законодательства, а именно введение в него современных загрязнителей и методов их мониторинга. Но это станет возможным только благодаря дополнительным исследованиям и научному мониторингу на экотоксикологические свойства загрязняющих веществ, их поступление и поведение в природе.

1. Alkylphenols & Ethoxylates Research Council (2006) Alkylphenols and Alkylphenol Ethoxylates Product Uses, Washington, DC.

2. Brian, J. V., C. A. Harris, M. Scholze, A. Kortenkamp, P. Booy, M. Lamoree, G. Pojana, N. Jonkers, A. Marcomini and J. P. Sumpter (2007). Evidence of estrogenic mixture effects on the reproductive performance of fish. *Environmental Science & Technology*, 41, pp. 337-344.

3. European Commission. 2002. European Union Risk Assessment Report 4-Nonylphenol (branched) and nonylphenol, Volume 10. Hansen, B. G., Munn, S. J., De Bruijn, J., Pakalin, S., Luotamo, M., Berthault, F., Vegro, S., Heidorn, C. J. A., Pellegrini, G., Vormann, K., Allanou, R., and Scheer, S. eds. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. Report no. EUR 20387 EN. 227 pp.

4. Langston, W.J. et al. Oestrogens and xeno-oestrogens in the aquatic environment *J. Mar. Biol. Ass. U.K.* (2005), 85, 1-31.

5. Servos, M.R. (1999) Review of the Aquatic Toxicity, Estrogenic Responses and Bioaccumulation of Alkylphenols and Alkylphenol Polyethoxylates. *Wat. Qual. Res. J. Canada*, 34 (1), 123-177.

6. Sigma Chemical Co., Aldrich Chemical Co., and Fluka Chemical Co. 1993. Material safety data sheet: Nonylphenol, tech. St. Louis MO, Milwaukee WI, and Ronkonkoma NY.

7. U.S. Environmental Protection Agency (2005) Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria - Nonylphenol. U.S. Environmental Protection Agency Report 822-R-05-005, Washington, DC.

8. Vystavna Y., Huneau F., Grynenko V., Vergeles Y., Celle – Jeanton H., Tapie N., Le Coustumer P., Budzinski H. (2012) Pharmaceuticals in rivers of two regions with contrasted socio-economic conditions: occurrence, accumulation and comparison for Ukraine and France. *Water, Air and Soil Pollution* (cited by Scopus). DOI: 10.1007/s11270-011-1008-1.

9. White, R. et al. 1994. Environmentally persistent alkylphenol compounds are estrogenic. *Endocrinol.* 135(1):175-182.

10. Виставна Ю.Ю., Руско Ю.О. Фармацевтичні речовини у природних водах: моніторинг та екологічний ризик // Комунальне господарство міст: Наук.-техн. зб. Вип.97. – Харків: ХНАМГ, 2011. – С.134-140.

11. Водная Рамочная Директива №2000/60/EC от 23 октября 2000 г. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2000L0060:20011216:EN:PDF>.

Получено 04.05.2012